

Best Available Copy

Japanese Patent Application Laid-Open No. 25682/1975

(JP-A-50-25682)

What is claimed is:

1. A process for producing a rubber-plastic composite, which comprises relatively moving a thermoplastic plastic component and a vulcanized rubber component with rubbing and contacting the two components, melting or fusing the plastic surface being in contact with the rubber component, and solidifying the melted surface with keeping the plastic component in contact with the rubber component to obtain the rubber-plastic composite, wherein the combination of the plastic component and the rubber component is selected from the group consisting of the following combinations: a poly(ethylene terephthalate) or a poly(tetramethylene terephthalate) and a nitrile rubber; a poly(ethylene terephthalate), a poly(tetramethylene terephthalate), a polar elastic linear block copolymer comprising a polyester block and polyether block or a polyformaldehyde and a polyepichlorohydrin or a epichlorohydrin/ ethylene oxide rubber; a polyamide and a polyepichlorohydrin, a polyurethane cured with sulfur, a nitrile rubber or a styrene/ butadiene rubber; a polycarbonate and a nitrile rubber or a polyepichlorohydrin; a vinyl chloride polymer or a styrene/ acrylonitrile copolymer and a nitrile rubber; a methyl methacrylate resin and a polyepichlorohydrin; a substantially linear and crystalline olefin polymer obtained by a solution polymerization at low pressure which comprises

a polymer up to 70% and an ethylene/ σ -monoolefin copolymer or a ethylene/ σ -monoolefin/ diolefin terpolymer composition; a low-density polyethylene comprising a polymer up to 55%, a crystalline copolymer of an ethylene and a vinyl alkanoic acid ester, an alkyl acrylate or a vinyl chloride and an ethylene/ σ -monoolefin copolymer or an ethylene/ σ -monoolefin/ diolefin terpolymer; a poly(ethylene terephthalate) or a poly(tetramethylene terephthalate) and a styrene/ butadiene rubber or a polybutadiene rubber; a polar elastic linear block copolymer comprising a polyester block and polyether block and a trans-polypentenamer, a natural rubber, a styrene/ butadiene rubber, a nitrile rubber, a polyurethane rubber, an acrylate rubber, a polychloroprene, a propylene oxide/ unsaturated epoxide rubber or a polybutadiene; a polyamide and a fluoro elastomer containing a vinylidene fluoride, a natural rubber, a polychloroprene, a trans-polypentenamer or a polybutadiene rubber; a polycarbonate and a polybutadiene rubber; a poly(vinylidene fluoride) and an acrylate rubber; a methyl methacrylate resin and a nitrile rubber; a poly(chlorotrifluoroethylene) and a styrene/ butadiene rubber; and polyurethane plastics and a styrene/ butadiene rubber or a natural rubber.

優先特許明細書

発明の名称	第一国の出願日	出願番号
イギリス国	1975年3月9日	11591/75
	1975年 月 日	
	1975年 月 日	

特許願
特許庁長官 昭和49年3月8日

1. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

2. 発明者

イギリス国スタッフォードシャー、タムワース、
フーレスト、ダストビル、ロード 60
レジナルド、トレバー、ラング (ほか2名)

3. 特許出願人

イギリス国ロンドン、エス・ダブリュ・ハセント
ライム、ストリート、マンロップ、ハウス
ダブリン、リミテッド

(代表者) ハロルド・アームストロング、ベネット

4. 代理人

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大平町ビルディング 3F. 3.1
電話 (211) 3651 (代表)
氏名 (6669) 井上 茂 村 隆 (ほか3名)

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-25682

② 公開日 昭50 (1975) 3. 18

③ 特願昭 49-27005

④ 出願日 昭49 (1974) 3. 8

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号 6660 48

6438 37

7166 37

⑤ 日本分類

2501/213

2501B2

2501A03

⑥ Int. Cl.

B29C 27/08

B29H 9/00

B32B 25/08

C09J 5/00

明 細 書

明細書の序言(内容に変更なし)

1. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

熱可塑性プラスチック成分を相溶性加硫ゴム成分と摩擦接触させて相対運動させ、それによりゴム成分と摩擦するプラスチック表面を溶解し、次いでプラスチック成分をゴム成分と接触させたまま凝固させることを特徴とする、ゴム-プラスチック複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はゴム-プラスチック複合体に関する。

ゴム-プラスチック複合体を製造する種々の方法が開発されている。たとえば、接着剤成分によつてゴム成分をプラスチック成分に接着することが提案されているが、しかしこれはきつい時間のかかる方法であり、かつ接着剤組成物は接着すべき特定のゴムとプラスチックに依存して選ばなくてはならない。また、接着剤被覆は環境によつて汚染され、その結果効果が失われる。また、選

ばれたゴムとプラスチックを溶解結合、すなわち少なくとも1つの成分を溶解し、溶解成分を他の成分と摩擦させた状態で凝固させることにより結合することも提案されている。この方法は成分が結合の所定の位置になるまで少なくとも1つの成分を高圧に保持することを必要とし、時にはプラスチックまたはゴム成分の表面の一部のみを接着しようとする場合適切で正確な位置合せが困難である。溶解プラスチックの射出または圧縮成形による溶解結合は均一な高温加熱、高圧およびしばしば溶解物質の噴出によつて生じる「フラッシュ」の除去を必要とする。

また、プラスチック成分を互に接触させて組立て、この組立体の所望の接着位置を少なくとも1つの成分に直接適用されるかまたは工具と成分間に置かれた中間物質に適用された摩擦工具によつて加熱することによつてプラスチック成分を互に溶解接着することも提案されている。この方法は工具が適用される表面が摩擦を受けやすくかつ摩擦熱は少なくとも1つの成分中を伝導しなければ

ばならないことから用途が制限されるという欠点を有する。

本出願人は熱可塑性プラスチック成分の摩擦表面すなわちゴム成分と接触している表面が溶融するまでプラスチック成分を相溶性加硫ゴム成分と摩擦接触させて相対運動させ、次いで溶融表面を冷却してゴムと接触させたまま凝固させることによりゴム-プラスチック複合体を予期され得ぬ有利な方法で製造出来ることを見出した。2つの金属または2つの熱可塑性プラスチック成分をこの方法で互いに接着することはすでに提案されている。この方法は2つのこのような類似の成分間に類似の物理特性の点から接着を形成せしめると考えられる。しかしながら、この方法により非類似物質特に熱可塑性プラスチックと加硫ゴムのような非類似物質間で接着を行わせることは予期することが出来ない。

本出願人は本発明により熱溶融接着によつて達成出来るよりもはるかに大きな接着強度を有するゴム-プラスチック複合体たとえばポリホルムア

によつて改良された接着強度を有するゴム-プラスチック複合体をつくることを見出したが、これは処理プラスチック表面が溶融されて接着中には連続的に新しくされることから予期されぬことである。

プラスチックとゴム成分間の相対運動は任意の便宜的方法で得ることが出来る。1つまたは両成分を運動させることが出来る。摩擦は回転、角または線運動によつて生ぜしめることが出来る。角または線摩擦溶接は中空複合体の製造に有効である。運動は連続的すなわち1方向であることが出来るまたは振動的であることが出来る。所望なら、成分は反対運動させることが出来る。所望なら、成分は旋盤の上に装着することが出来、そして所望の際に迅速に停止させることが出来ることから空気駆動がしばしば有利である。成分の1つまたは両方を機械的に運動させる他の方法は表面間に急速な小さい振動運動を起させる超可聴周波数溶接技術を用いることである。

相対運動の条件たとえば運動速度および期間を

特開 昭50-25682(2)
ルデヒド-ポリエポキシドリンゴム複合体およびナイロン/ユニトリルゴム複合体(ニトリルゴム表面は接着により感応するようになど例えば次亜塩素酸塩または放射線によつて予備処理されていない)を製造出来ることを見出した。また、接着中溶融プラスチック表面の自己潤滑効果により、接着完了前に成分を正確に位置づけることが出来る。また、本出願人はこの方法によつてこわれやすいプラスチック成分を損傷させることなくゴムに接着出来ることを見出した。本発明の他の利点は必要な装置および操作方法が簡単であること、プラスチック表面は融解されると連続的に新しくされることにより接着表面の汚染が避けられること、外部加熱が必要でないこと、高圧が必要でないこと、必要な摩擦時間はわずか数秒であることおよび複雑で正確な形状に予備形成されたプラスチックとゴム成分を損傷することなく接着出来ることである。また、本出願人は驚くべきことにある場合にはプラスチック表面をたとえば酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液で予備処理することにより

らびに成分間圧力はプラスチック成分の摩擦表面を融解させるような条件である。通常、わずか数秒の時間たとえば1乃至10秒およびわずか100乃至500 KN/cm^2 の圧力が必要とされる。適当な連続相対回転運動速度の例は750乃至3000 rpmである。振動運動が使用される場合、50~200 Hz 時に100 Hzの周波数で数度の弧をなしてあるいは線運動の場合約0.1~6 mm、好ましくは1~4 mmで行うことが出来る。外部加熱は必要でないが、所望なら使用することが出来る。

こわれやすいゴムまたはプラスチック成分を接着しようとする場合、このものは摩擦を行う前にたとえば液体窒素またはドライアイス/アセトン中で凍結することによつて硬化することが出来る。

プラスチック表面が溶融したら、成分を正確に位置させ、相対運動を停止し、そして組立体を冷却してプラスチック表面を凝固させることが出来る。相対運動は応力を避けるために迅速に停止させるのが好ましい。運動が回転の場合、相対運動

は静止成分またはより遅く動く成分を解放してより早く動く成分の速度と一致させるように速度を上げて停止させることが出来、そして両成分を速度を落して調和させることが出来る。プラスチック表面が凝固する間接着部にわづかの圧力を保持するのが好ましい。

加硫ゴムと熱可塑性プラスチック表面は相溶性物質であることが必要で、プラスチック表面の融点はゴムが分解する温度以下であることが好ましい。本発明により、接着することが出来る相溶性熱可塑性プラスチックと加硫ゴムの例は次のようである。

プラスチック	ゴ ム
実質的に線状の結晶性低圧溶液オレフィン重合体たとえば高密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンまたはプロピレンとの相互重合体または少量のブテン-1、ヘキセン-1またはジエン単	エチレン/ α -モノオレフィン重合体またはエチレン/ α -モノオレフィン/ジオレフィン三量重合体組成物(最高70%重合体含有)

塩化ビニル重合体たとえばポリ(塩化ビニル)、ポリ(ビニルジクロライド)およびポリ(塩化ビニリデン)	ニトリル
ポリ(弗化ビニリデン)	アクリレート
スチレン-アクリロニトリル重合体	ニトリル
パースペックタス(メチルメタクリレート樹脂)	ポリエピクロルヒドリン、ニトリル
ポリ(クロロトリフルオロエチレン)	スチレン/ブタジエン
ポリウレタン	スチレン/ブタジエン、天然。
ポリホルムアルデヒド	ポリエピクロルヒドリン、エピクロルヒドリン/酸化エチレン

量体たとえばブタジエンとの重合体

熱可塑性高圧重合エチレンたとえば低密度ポリエチレンまたはエチレンとビニルアルカノイックエステルたとえば酢酸ビニル、アルキルアクリレートたとえばエチルアクリレートおよびビニルハライドたとえば塩化ビニル

エチレン/ α -モノオレフィン重合体またはエチレン/ α -モノオレフィン/ジオレフィン三量重合体組成物(最高55%重合体含有)

トランス-ポリペンタネ-マー、スチレン/ブタジエン、ポリブタジエン。

ポリカーボネート、好ましくはヒドロキシ基が芳香族環に直接結合したジヒドロキシル化合物から誘導された炭酸のポリエステル

ニトリル、ポリエピクロルヒドリン、ポリブタジエン。

ビニリデンフルオライドフルオロ-エラストマーは弗化ビニリデンと1つまたはそれ以上の他のフルオロ-オレフィンたとえばクロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、ジクロルジフルオロエチレン、クロルフルオロエチレン、弗素化ビニルエステル、フルオロ-アクリル酸誘導体、弗素化アルキルビニルエーテル(たとえばペルフルオロビニルペルフルオロアルキルエーテル)および1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペンとの共重合体である。適当な共重合体の例は商標ビトンA、ビトンB、ビトンE60C、フルオレルおよびテクノフロンの下で入手可能なものである。

ゴムおよび(または)プラスチックは通常の成分たとえば充填剤、顔料、経年変化防止剤、安定剤および可塑剤とコンパウンドにすることが出来る。

本出願人はある加硫ゴムと熱可塑性プラスチック成分間の接着を達成または改良するために、特にゴムが各6個の主鎖炭素原子に対し少なくと

も1つの二重結合を有する炭化水素重合体の加硫物である場合、少なくとも1つの成分の表面を予備することが必要であることを見出した。通常ゴム表面が処理されるが、しかしある場合にはプラスチック表面を処理することにより、たとえばナイロン表面をスチレン/ブタジエンゴムに接着する前に酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理することにより改良された接着を得ることが出来る。驚くべきことにプラスチック表面の予備処理が接着を改良することであり、その効果は摩擦溶液中に失われると考えられるのが普通であるから意外なことである。

適当な予備処理としては、たとえば酸性次亜塩素酸ナトリウム、過硝酸、トリクロロイソシアヌル酸（F1-カラー91）の水溶液、ナトリウムジクロロイソシアヌル酸（F1-カラー60B）または4（ β -カルボキシフェニル）-1,3,5-トリアゾリン-2、4-ジオンの1 wt%/0.1 ジオキサン溶液を用いて表面を化学処理することである。化学処理は任意の便宜的手段たとえば浸漬、噴霧

1つのプラスチック成分からなる複合構造体を製造する方法に限定されない。本発明は追加の成分をゴムおよび（または）プラスチックおよび（または）金属でつくり、これを本発明の方法によりプラスチックまたはゴム成分に接着することが出来る多成分構造体の製造も包含する。あるいは、追加成分はプラスチックとゴム成分を本発明方法によつて接着する前または後でプラスチックまたはゴム成分のいずれかに任意の便宜的方法によつて接着することが出来る。

本発明は非相溶性物質を他の2つの物質と相溶性である物質を間挿することによつて接着するのに用いることが出来る。たとえば、金属を直接接着しないゴム成分に、本発明によりゴム成分に接着されかつ任意の便宜的方法によつて金属に接着される介在プラスチック成分によつて間接的に接着することが出来る。同様に、ゴム成分を本発明によりプラスチック成分に摩擦接着させ、プラスチックまたはゴム成分を摩擦接着または任意の他の便宜的方法によつて他のプラスチックまた

特開 昭50-25682(4)
または刷毛塗りによつて行うことが出来る、もし化学試剤の残留物が接着または複合体に望ましくない効果を有する場合は処理後残留物を除去しなければならない。他の予備処理は照射たとえばUV照射またはグロー放電および炎処理である。処理時間は成分全体を望ましくないほど悪化させることなく成分表面を修正するのに十分な時間であることが必要である。予備処理時間の例は5秒乃至5分である。

ある場合、特にゴム表面の引裂き強度が低い場合またはゴムが天然ゴムの場合改良結果を与える他の修正法は摩擦運動の前に摩擦表面間に潤滑剤を適用することである。これは初期トルクを低下させ、ゴムの摩耗を低下させかつ驚くべきことに接着強度を改良するという効果を有する。適当な潤滑剤の例はシリコン、ポリ（テトラフルオロエチレン）およびゴムプロセスオイルである。本出願人は潤滑剤は一般に相対運動中除去されるので、接着強度に有害でない。

本発明は2成分のみすなわち1つのゴム成分と

はゴム成分に接着することが出来る。本発明により相互に相溶性の物質を介して互いに接着された非相溶性物質の組立体の例はナイロン-マレイン酸化ポリプロピレン-エチレン/プロピレン/ジエン三量重合体およびポリホルムアルデヒド-ポリエピクロロヒドリン-ニトリルゴムである。

本発明を次の実施例により説明する。

実施例1

下記のゴム組成物を4.0 mm \times 76.2 mm \times 228.6 mmのモールドに入れて150°Cで6.0分加硫した。加硫物から4.0 mm \times 50 mm \times 50 mmのシートを切断し、旋盤の面に装着した。面板を100 rpmで回転し、固定された直径25 mmのポリプロピレンロッドをシートの回転中心に垂直に押圧しプラスチック表面を溶融させるのに十分な圧力を加えた。5秒後ポリプロピレンロッドを圧力から解放し、ゴムに付着させたまま自由に回転させ、30秒間冷却させた。冷却後、ポリプロピレンロッドは剝離の際ゴムの損傷が起きるほど加硫ゴムに強固に付着していた。

ゴム組成物	重量部
EPDMゴム(ロイアレン502)	100.0
急速押出しフアーネスカーポンブラック	150.0
サンプル2280油	100.0
酸化亜鉛	5.0
ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	2.0
2-メルカプトベンズチアゾール	1.5
テトラメチルチウラムジサルファイド	0.5
硫黄	2.0

実施例Ⅱ

低密度ポリエチレン製ロッドを用いて実施例Ⅰを繰り返した。剥離するとゴムが損傷した。

実施例Ⅲ

下記のゴム組成物を適当なモールドで150℃で60分加硫して長さ30mmおよび直径17mmの円筒形エラストマー成分をつくつた。ゴム円筒を旋盤のチャックに装着し、一端に実施例Ⅰに記載の方法により直径17mmのポリプロピレンロッドを接着した。次に2mm長さがゴム円筒に付着したままになるようにポリプロピレンロッドを切断し

2-メルカプトベンズチアゾール	1.5
テトラメチルチウラムジサルファイド	0.5
硫黄	2.0

実施例Ⅳ

実施例Ⅲを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン12からつくり、加硫ゴム成分は下記の成分を150℃で40分加硫してつくつた。摩擦溶接前に、加硫ゴム成分を次亜塩素酸ナトリウムの酸性溶液に5分間浸漬した。

この溶液の組成は次のようであつた：

12% wt/vol 次亜塩素酸ナトリウム溶液	30 ml
塩化酸	10 ml
水	1000 ml

摩擦溶接後、複合体を実施例Ⅲと同様にしてテストし、6750 KN/m^2 の力でゴム面に破損が生じることが分つた。

ゴム組成物	重量部
スチレン-ブタジエンゴム(イントール1500)	100
高摩耗フアーネスカーポンブラック(B330)	50

特開 昭50-25682(5)

た。旋盤のチャックの円筒体の位置を逆にし、その他端に実施例Ⅰに記載の方法によりある長さの直径17mmポリプロピレンロッドを接着した。この第2ロッドをゴム円筒に2mm長さ付着させたままにして切断した。このようにしてポリプロピレン円筒の両端にゴム円筒を接着してなる生成物を得た。次にポリプロピレンを成形して振動防止材とする。

各ポリプロピレンの端片に幅6mmの溝をつけ、10-トンアベリ試験機テストを行いやすくした。試料を各ポリプロピレン端片を締め付けて純粋引張りで延ばし、50mm/分の速度で分離中破損点における荷重を測定した。3850 KN/m^2 の力でゴム面に破損が起つた。

ゴム組成物	重量部
EPDMゴム(ロイアレン502)	100.0
急速押出しフアーネスカーポンブラック	80.0
サンプル2280油	60.0
酸化亜鉛	5.0
ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	2.0

鉱油	5.0
酸化亜鉛	3.0
硫黄	17.5
ステアリン酸	1.0
N-シクロヘキシルベンズチアゾール-2-スルフェンアミド	1.0
1,1-ジクロロエタン(4-イソプロピルアミノ-ジフェニルアミン)	0.15
B L B 2.5	1.25
B L B 2.5はジフェニルアミンとアセトンの高温反応生成物である。	

実施例Ⅴ

実施例Ⅳを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン6からつくつた。テストした際ゴム面に破損が起きた。

実施例Ⅵ

実施例Ⅲを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン6からつくり、ゴム成分は下記の組成物を150℃で40分加硫することによつてつくつた。摩擦溶接前に、加硫ゴム成分を実施例Ⅳと同様にして酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に

浸漬した。テストした際ゴム面に破損が生じた。

ゴム組成物	重量部
ブタジエン-アクリロニトリルゴム (ブタコシム3003)	100
高摩耗ファ-ネスカ-ボンブラック (H330)	50.0
ジアルファノールフタレート	1.0
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	5.0
N-シクロヘキシルベンズチアジール-2- スルフェンアミド	1.0
炭酸マグネシウム被覆硫黄	1.5
ノノクッスB(アセトン/ジフェニルアミン 縮合物)	1.0

「アルファノール」は商標で、ジアルファノールフタレートはC₆-C₉アルコール基可塑剤である。

実施例VI

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン/2からつくり、ゴム成分は実施例IVで用いた組成物を150℃で40分加硫することによりつくった。この実施例で加硫物は酸

をテストするとゴム面で破損した。

実施例X

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分はポリカーボネートからつくり、ゴム成分は実施例IVに記載の組成物を150℃で40分加硫することによりつくった。複合体はテストの際ゴム面で破損した。

実施例XI

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分はポリ(塩化ビニル)からつくり、ゴム成分は実施例IVに記載の組成物を150℃で40分加硫することによりつくった。複合体はテストの際ゴム面で破損した。

実施例XII

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分はポリ(エチレンテレフタレート)(商標アルナイドとして入手)からつくり、ゴム成分は実施例IVに記載の組成物を150℃で40分加硫することによりつくった。摩擦溶接前に、加硫ゴム成分を実施例IVと同様にして酸性次亜塩素酸ナト

特開 昭50-25682(6)

性次亜塩素酸ナトリウムで処理しなかつた。テストの際ゴム面に破損が生じた。

実施例III

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分は商標デルリンとして入手されるポリホルムアルデヒドからつくった。ゴム成分は下記の組成物を150℃で60分加硫してつくった。複合体は2450 KN/m²の力でゴム面で破損した。

ゴム組成物	重量部
ポリエピクロルヒドリン(エルカラーH)	100
高摩耗ファ-ネスカ-ボンブラック(H330)	40
エチレンチオウレア	1.5
ニッケルジブチルジチオカルバメート	1.0
ステアリン酸亜鉛	1.0
鉛丹(Pb3O4)	5.0

実施例IV

実施例IIを繰り返したが、ただしプラスチック成分はポリ(メチルメタクリレート)からつくり、ゴム成分は実施例IIIで用いた組成物を150℃で60分加硫することによりつくった。複合体

リウム溶液に浸漬した。テストの際ゴム面に破損が生じた。

実施例XIII

270℃に加熱した脱脂鋼製「ボタン」をレゾルシノールとヘキサメチレンテトラミンを含有するナイロン/1粉末の流動床に非常に簡単に(約5秒)浸漬し、次いで冷却し、鋼製「ボタン」の面にナイロン/1を軽く被覆した。このナイロン被覆鋼製ボタンを旋盤に装着し、約1000 rpmで回転した。実施例IVと同様にして次亜塩素酸ナトリウムの酸性溶液で処理した実施例IVに記載の組成物の硬化BBRのロッドを鋼製ボタンのナイロン被覆に5秒押圧し、次いで付着させたまま自由に回転させ、接着を形成した。工程を繰り返すことにより、鋼製ボタンをBBRロッドの他端に接合した。インストロン試験機で複合体ロッドの引張強度をテストすると、ゴム面に破損が生じた。

レゾルシノールおよびヘキサメチレンテトラミンは次のようにしてナイロン粉末に混入した。

ジエチルエーテルに1重量部のレゾルシンノールを溶解したものを50重量部のナイロン粉末と完全に混合し、次いで溶剤を除去した。クロロホルムに0.5重量部のヘキサメチレンテトラミンを溶解したものを他の50重量部のナイロン粉末と完全に混合し、次いで溶剤を除去した。次に、この2つのナイロン粉末を互いに混合した。

実施例 XV

下記のゴム組成物を4.0mm×76.2mm×228.6mmのモールドで150℃で40分加硫した。このシートを次のものからなる酸性次亜塩素酸塩溶液に5分間浸漬した。

水	1000 ml
過塩素酸	5 ml
1.2 g wt/vol の有効塩素を含有する次亜塩素酸ナトリウム溶液	30 ml

このシートを水洗し、乾燥した。2500 rpmで回転するポリタロトリフルオロエチレンの1.2mmロッドをシートに1.5秒の力で10秒押圧し、回転を停止させた。締め付け力を30秒保持

実施例 XV に記載の次亜塩素酸塩処理加硫 B B R 組成物からつくつた。この箱をフランジのついた開放端をメカソニック線状溶接機に締結した同様のナイロン12の中空箱のフランジのついた開放端と接触させて同じ溶接機に締結した。フランジのついた両端部を周波数100Hzおよび圧力約104 KN/m² (15 lb./in.²) を用いて振幅2mmで1秒間接触したまま振動させた。

冷却後、得られた閉じた中空複合体に穴をドリルで開け、複合体に圧力41.4 KN/m² (60 lb./in.²) の空気を充填したが、破壊は生じなかつた。

実施例 XVI

ゴムまたはプラスチックの3×6×0.25cmシートを旋盤で1500 rpmで回転させ、旋盤の時間/圧力制御装置上のコレットに取り付けたプラスチックまたはゴムの回転しない端部が平らなロッドをシートの中心に接触させてシートにはほぼ垂直にして動かした。摩擦接触をわずかの圧力下で保持し、プラスチック成分の接触面を磨蝕し、次いでシートに対する回転力を切り離し、ロッドの

した。冷却後、ロッドは加硫ゴムに強固に付着していた。

ゴム組成物	重量部
スチレン-ブタジエンゴム(イントール1502)	100
高摩耗フア-ネスカ-ボンブラック(N330)	48.75
鉱油	5.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	1.0
硬質	1.75
N-シクロヘキシルベンズチアジール-2-スルフェンアミド	1.0
1ノクッスZA (イソプロピルアミノ-ジフェニルアミン)	0.25
1ノクッスBLB	2.5
1ノクッスBLBはカーボンブラック上に吸収されたアセトンとジフェニルアミンの縮合物である。	

実施例 XV

内部寸法35×25×18mm、壁厚約2mmおよび開放端の有効壁厚を5mmとする開放端のフランジ(35×25)を有する中空開放端右傾斜箱を

プレーキを解放し、両成分を調和させて回転した。組立体は数秒で停止し、接触はプラスチック表面が磨固するまで保持した。5cm/分の速度で90°斜線テストを行つた際少なくとも部分的にゴム成分に破壊が生じたことにより効果的な接着が得られたことが指摘された。

この工程を種々のゴムおよびプラスチック成分について行つた。

次の条件下で次の成分間で良好な接着が得られた。

注：示された圧力値は直径2.54cm円形域についてのものである。

シ	ロ	ロッド	時間	圧力
ー	ッド	直径	(秒)	(KN/m ²)
ト		(cm)		
ポリブタジエン(T)	ハイトレル	1.27	5	207
ポリブタジエン(T)	ナイロン12	1.91	5	276
ポリブタジエン(T)	ナイロン6	1.91	5	276
ポリブタジエン(T)	ナイロン6.6	1.91	5	276
ポリブタジエン(TN0)	ア-ナイト	2.54	8	344
ポリブタジエン(TN0)	ポリカーボネート	2.54	8	344

特開 昭50-25682(B)

天然ゴム(T)	ハイトレル	1.27	5	207
天然ゴム(T)	ナイロン/2	1.91	2	276
天然ゴム(T)	ナイロン/1	1.91	2	276
パレル58	ハイトレル	1.27	5	344
BBR(T)	ナイロン6/10	1.91	2	207
アクリル酸塩ゴム	ハイトレル	1.27	7	482
アクリル酸塩ゴム	カイナール	1.27	7	482
トランス-ポリ-ペンテ ナマー	ハイトレル	1.27	5	344
トランス-ポリ-ペンテ ナマー	ナイロン/2	1.91	5	344
エピクロルヒドリン/ 酸化エチレン共重合体	テフレン	2.54	5	276
ポリエピクロルヒドリン	ハイトレル	1.27	5	207
ポリエピクロルヒドリン	ナイロン/2	1.91	3	344
ポリエピクロルヒドリン	ナイロン6	1.91	3	344
ポリエピクロルヒドリン	ポリカーボネート	2.54	5	276
ポリエピクロルヒドリン	デルリン	2.54	5	276
ニトリルゴム(T)	ポリメチル メタクリレート	1.27	5	207
ニトリルゴム(T)	ハイトレル	1.27	5	207
ニトリルゴム(T)	テナイト	2.54	3	207

ニトリルゴム	ナイロン/2	1.91	2	207
ステレン/アクリロ ニトリル共重合体	ニトリルゴム	1.91	3	207
ポリクロルブレン	ハイトレル	1.27	5	344
ポリクロルブレン(T)	ナイロン/2	1.91	5	344
ポリクロルブレン(T)	ナイロン/6	1.91	5	344
アジブレン	ナイロン/2	1.91	5	207
ビトンB	ナイロン/2	1.91	7	344
ビトンB	ナイロン6.6	1.91	9	482
BBR	ナイロン/2(T)	1.91	1	276

(T) = 成分表面を摩擦接触前に実施例Bに記載の
新につくつた酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に約
1分間浸漬し、次いで水ですすぎ乾燥して予備処
理した。

(O) = 商標ドトレックスRの下で入手される芳香
族油潤滑剤の薄いフィルムを成分表面に摩擦接触
前に塗った。

(X) = 成分表面を摩擦接触前に実施例Bに記載の
新につくつた酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に
約4分間浸漬し、次いで水ですすぎ乾燥して予備処

理した。

アジブレン = ポリウレタンゴムの商標

アーナイト = ポリ(エチレンテレフタレート)の
商標

デルリン = ポリホルムアルデヒドの商標

ハイトレル = ポリエステルブロックとポリエーテ
ルブロックを有するエラストプラス
チック線状ブロックの商標

カイナール = ポリ(ビニリデンフルオライド)の
商標

パレル58 = プロピレンオキシド/アリルグリシ
ジルエーテル共重合体の商標

テナイト = ポリ(テトラメチレンテレフタレ
ート)の商標

ビトンB = 弗化ビニリデン共重合体の商標

次亜塩素酸塩処理ゴム表面にデュトレックスR
を塗った場合天然ゴム-ナイロン/2接合強度が
改良された。

ポリブタジエンゴムとアーナイト間に油潤滑剤
がなくて次亜塩素酸塩処理を用いて接合を形成

したが、このものは油潤滑剤を用いた場合ほど強
力でなかった。

ゴム成分は次の組成を有した。

重量部

ポリブタジエン(シエルカリフレックスBR/220)	100.0
硫黄	1.75
N-シクロヘキシルペンゼチアジール-2- スルフェンアミド	0.8
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	3.0
プロセスオイル(サンデックス790)	15.0
1ノクックスZA(4-イソプロピル アミノジフェニルアミン)	0.25
1ノクックスBLB	2.5
N330カーボンブラック	58.75
1ノクックスBLBはカーボンブラック上に吸 収されたアセトン/ジフェニルアミン反応生成物 である。	
コンパウンドは15分間の加熱期間後135℃ で50分硬化した。	
天然ゴム(BBR/0)	100

硫黄	2.5
N-シクロヘキシルベンズチアジール-2-スルフェンアミド	0.5
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	5.0
鉱油 (38/A)	5.0
ノクツクスA	0.15
ノクツクスB.L.B	1.7
M330カーボンブラック	49.15

コンパウンドは15分間の加熱期間後135℃で50分硬化した。

パレル58	100.0
高摩耗ファーネスカーボンブラック	50.0
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	1.0
硫黄	1.25
ニッケルジブチルジチオカーバメート	1.0
テトラメチルチウラムモノサルファイド	1.5
メルカプトベンズチアザール	1.5
コンパウンドは15分間の加熱期間後160℃	

ノクツクスA	0.25
ノクツクスB.L.B	2.5

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で40分硬化した。

エビクロルヒドリン/エチレンオキシド共重合体(ヘルカラーC)	100.0
高摩耗ファーネスカーボンブラック	40.0
エチレンテオウレア	1.5
ニッケルジブチルジチオカーバメート	1.0
ステアリン酸亜鉛	1.0
鉛丹	5.0

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で60分硬化した。

ポリエビクロルヒドリン加硫物は実施例VIIIと同様にしてつくつた。

ニトリルゴム加硫物は実施例VIと同様にしてつくつた。

ポリクロロブレン(ネオブレンWRT)	100.0
硫黄	0.5
テトラメチルチウラムジサルファイド	0.5

特開 昭50-25682(9)

で35分間硬化した。

BBR加硫物は実施例XIVと同様にしてつくつた。

アクリル酸塩ゴム(ハイカー5021)	100.0
高摩耗ファーネスカーボンブラック	50.0
ステアリン酸	1.0
二塩基性二亜硫酸鉛(ジホス)	5.0
ヘキサメチレンジアミンカーバメート(ジアク1)	1.0
重合トリメチルジヒドロキノリン(フレクトールB)	1.5

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で60分硬化した。

トランス-ポリペンタナマー	100.0
M330カーボンブラック	75.0
プロセスオイル(シルコソール4240)	45.0
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	1.5
硫黄	2.0
N-シクロヘキシルベンズチアジール-2-スルフェンアミド	1.0

ジフェニルジアニジン	0.5
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	1.0
オクタミン	1.0
M330カーボンブラック	35.0
ペルマラックス	1.0
塩化マグネシア	4.0
オクタミンはジフェニルアミン/ジイソブチレン反応生成物の商標であり、ペルマラックスはジカテコールポレート/ジ-オルト-トルイルジアニジン塩の商標である。	

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で40分硬化した。

アジブレンCM	100.0
高摩耗ファーネスカーボンブラック	50.0
クマロンインデン樹脂	15.0
ジベンズチアジールジサルファイド	4.0
メルカプトベンズチアザール	1.0
硫黄	0.75
ケイ素化合物4	0.35

ステアリン酸カドミウム 0.5
 クイタールは塩化亜鉛/ジペンズチアジルサ
 ナルファイド錯体である。

コンパウンドは15分間の加熱期間後140℃
 で60分硬化した。

ピトンB	100.0
マダネシア	15.0
中間サーマルカーボンブラック	20.0
ジブチル(3,4-ジペンナミリデン -1,6-ヘキサジブチン)	3.0

コンパウンドは149℃で30分間プレス硬化
 し、次いでオープンで205℃で24時間加熱し
 た。

代理人 浅 村 皓

5. 添付書類の目録

(1) 願 望 書 1通 (2) 委任状及び其の別文 1通
 (3) 明 細 書 1通 (4) 領受地証明書及び其の別文 1通 (通て補正致します)
 (5) 領 受 書 1通 (6) 領受地証明書及び其の別文 1通 (通て補正致します)

6. 前記以外の発明者、特許権者または代理人

(1) 発 明 者

所 在 地 イギリス国スタフフォードシャー、ニア
 リンチフィールド、シエンストン、セント
 ジョーンズビル、"ホワイト・ゲープルズ"
 (管地なし)

氏 名 ジェームズ・フランク、ヤードレイ

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

所 在 地 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新 大 手 町 ビ ル 3 3 1
 電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
 氏 名 (7204) 弁理士 浅 村 皓
 所 在 地 同 所
 氏 名 (6926) 弁理士 寺 崎 孝 一
 所 在 地 同 所
 氏 名 (6773) 弁理士 西 立 人

手 続 補 正 書 (自発)

昭和49年5月13日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第27005号

2. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
 氏 名 (名称) ダンロップ、リミテッド

4. 代 理 人

所 在 地 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新 大 手 町 ビ ル 3 3 1
 電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
 氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明 細 書

8. 補正の内容 別紙のとおり 明細書の修正(内容に変更なし)



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和49年特許願第 27005 号(特開昭
50-25682 号 昭和50年3月8日
発行公開特許公報 50-257 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	特許 記号	庁内整理番号
B29C 27/08		7722 4F
B29H 9/00		7179 4F
B32B 25/08		6681 4F
C09J 5/00		6911 4J

手 続 補 正 書

昭和56年1月27日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第 27005 号

2. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

姓 所
氏 名 ダンロップ、リミテッド
(名 所)

4. 代 理 人

所 所 〒100 東京都千代田区大塚二丁目2番1号
新大塚ビルディング331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6869) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に審査請求書を提出してあります。



2. 特許請求の範囲

熱可塑性プラスチック成分を加硫ゴム成分と摩擦接触させて、相対運動させ、それによりゴム成分と接触するプラスチック表面を溶融し、次いでプラスチック成分をゴム成分と接触させたまま硬固させることから成り、しかして、プラスチック成分とゴム成分は、ポリ(エチレンテレフタレート)又はポリ(テトラメチレンテレフタレート)とニトリルゴム; ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリエステルブロックとポリエーテルブロックを含む極性エラストプラスチック線状ブロック共重合体、又はポリホルムアルデヒドとポリエピクロロヒドリン又はエピクロロヒドリン/エチレンオキサイドゴム; ポリアミドとポリエピクロロヒドリン、硫黄-硬化ポリウレタン、ニトリルゴム又はステレン/ブタジエンゴム; ポリカーボネートとニトリルゴム又はポリエピクロロヒドリン; 塩化ビニル重合体又はステレン/アクリロニトリル共重合体とニトリルゴム; メチルメタクリレート樹脂と

ポリエピクロロヒドリン; 重合体を70%まで含有する実質的に線状の結晶性低圧溶液重合オレフィン重合体とエチレン/α-モノオレフィン共重合体又はエチレン/α-モノオレフィン/ジオレフィンターポリマー組成物; 重合体を55%まで含有する低粘度ポリエチレン又はエチレンとビニルアルコール共重合体、アルキルアクリレート又は塩化ビニルの結晶性共重合体とエチレン/α-モノオレフィン共重合体又はエチレン/α-モノオレフィン/ジオレフィンターポリマー; ポリ(エチレンテレフタレート)又はポリ(テトラメチレンテレフタレート)とステレン/ブタジエンゴム又はポリブタジエン; ポリエステルブロックとポリエーテルブロックを含む極性エラストプラスチック線状ブロック共重合体とトランス-ポリペンタマー、天然ゴム、ステレン/ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリウレタンゴム、アクリレートゴム、ポリクロロブレン、プロピレンオキサイド/不飽和エポキシサイドゴム又はポリブタジエンゴム; ポリアミドとフッ化ビニリデンフルオロ

エラストマー、天然ゴム、ポリクロロブレン、トランス-ポリペンテナマー又はポリブタジエンゴム；ポリカーボネートとポリブタジエンゴム；ポリ（フッ化ビニリデン）とアクリレートゴム；メチルメタクリレート樹脂とニトリルゴム；ポリ（クロロトリフルオロエチレン）とステレン／ブタジエンゴム；およびポリウレタンプラスチックとステレン／ブタジエンゴム又は天然ゴムの群より選ばれることを特徴とするゴム-プラスチック複合体の製造方法。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**